

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-276882

(43)Date of publication of application : 06.12.1986

(51)Int.Cl. C09K 9/02

(21)Application number : 60-120049

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 03.06.1985

(72)Inventor : HOSODA MASAHIRO

OKUDA KAZUHIDE

WATANABE YASUMITSU

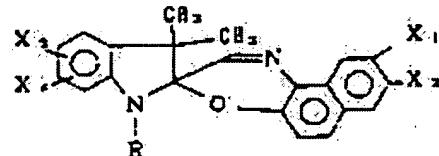
(54) PHOTOCROMIC LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: A photochromic laminate, obtained by forming a polyorganosiloxane based cured film containing a specific compound on an organic plastic material and having improved coloring performance, reverse rate, light resistance, adhesion, surface hardness and scuff resistance.

CONSTITUTION: A laminate obtained by forming a polyorganosiloxane based cured film containing a spironaphthoxazine compound expressed by the formula (R is lower alkyl; X1 and X2 are H, OH, lower alkoxy or halogen; X3 and X4 are H, lower alkyl, lower alkoxy, halogen, nitro or cyano) on an organic plastic material.

USE: Light-shielding materials for lenses of eyeglasses, windows of buildings, automobiles, streetcars, aircraft, etc., instrument panels, showcases, etc., and display materials, materials for actinometers, photometers, optical filters, decorations, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭61-276882

⑯ Int.Cl.
 C 09 K 9/02

識別記号 庁内整理番号
 6755-4H

⑰ 公開 昭和61年(1986)12月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑯ 発明の名称 フォトクロミック積層体

⑰ 特願 昭60-120049

⑰ 出願 昭60(1985)6月3日

⑯ 発明者 細田 雅弘 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
 ⑯ 発明者 奥田 和秀 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
 ⑯ 発明者 渡辺 康光 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
 ⑯ 出願人 ユニチカ株式会社 尼崎市東本町1丁目50番地

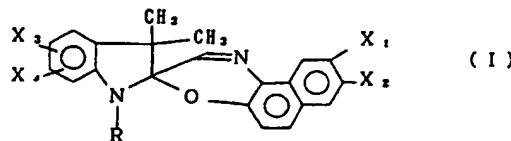
明細書

1. 発明の名称

フォトクロミック積層体

2. 特許請求の範囲

(1) 有機プラスチック材料に
 一般式 (I)



(式中、Rは低級アルキル基、X₁、X₂は水素原子、水酸基、低級アルコキシ基、又はハロゲン原子、X₃、X₄は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基を表わす)で示される化合物を含有せしめたポリオルガノシロキサン系硬化被膜が形成されてなるフォトクロミック積層体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光照射により吸収スペクトルが可逆的に変化する現象、すなわち、フォトクロミズムを示し、かつ、発色性能、戻り速度、耐光性、密着性、表面硬度、耐擦傷性において優れたフォトクロミック積層体に関するものである。

(従来の技術)

フォトクロミズム現象に着目した商品は、現在、無機ガラス系で展開されており、メガネレンズ、自動車のサンルーフ等に利用されている。この無機ガラス系では、フォトクロミック物質に、主としてハロゲン化銀を用い、耐光性及び戻り速度において優れた性質が得られている。しかし、これらの物質は、色変化の幅があまり大きくなく、また安全性、軽量といった面でも欠点があった。それ故、メガネレンズ等の分野では、安全性、軽量の面から有効な機能を備えた有機プラスチック材料の開発が望まれている。

このような背景から本発明者らは、フォトクロ

ミック有機プラスチック材料の検討を行ってきた。それによれば、ハロゲン化銀で代表される無機フォトクロミック物質は、有機合成樹脂との相容性が悪く、有機合成樹脂系に用いることは不可能であった。また、有機合成樹脂との相容性に優れたスピロビラン類、ジチゾン錯体類、トリフェニルメタン類等の有機フォトクロミック物質は、一般に戻り速度が遅い、耐光性にも問題があった。

戻り速度、耐光性を改良したフォトクロミック物質としては、スピロナフトオキサジン誘導体（特開昭55-36284号公報）が知られている。上記引例は、フォトクロミックプラスチックレンズの製品化を目指したものであり、該スピロナフトオキサジンのジエチレングリコール溶液にプラスチックレンズを浸漬し、昇温加熱して、該化合物を含有させるものであった。

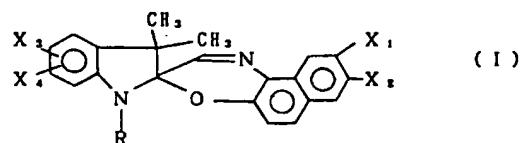
（発明が解決しようとする問題点と解決方法）

引例に記載された溶液染色法は、充分な変色を生ずるに必要な染着率が得られにくいという決定的な欠点のほかに、コスト高及び染色廃液処理の

困難など様々な問題を含み、また、この方式でつくるられるプラスチックレンズには、表面の耐擦傷性を高めるため、ハードコート処理が不可欠である。

本発明者らは、かかる状況に鑑み、優れた発色性と充分な表面硬度を有するプラスチックレンズを提供することを目的として、鋭意研究した結果、スピロナフトオキサジン化合物とポリオルガノシロキサン系樹脂から成る被膜を形成させることにより、上記の目的が達成しうることを見出し、本発明に到達した。

以下、本発明の実施態様について詳述する。本発明におけるフォトクロミック積層体は、有機プラスチック材料に下記一般式（I）



（式中、Rは低級アルキル基、X₁、X₂は水素原

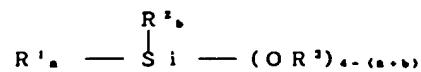
子、水酸基、低級アルコキシ基、又はハロゲン原子、X₃、X₄は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアノ基を表わす）で示される化合物を含有せしめたポリオルガノシロキサン系硬化被膜が形成されるなるフォトクロミック積層体である。

本発明における有機プラスチック材料とは、フィルム、シート状物、樹脂成型物等を意味し、それらは必ずしも無色透明である必要はなく、白濁、着色していてもよい。これらの材料には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ポリエチレンテレフタレート、アセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリウレタン、ポリアリルジグリコールカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリサルファン、ポリエーテルサルホン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド等

を挙げることができる。

（I）式における低級アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が、低級アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が、またハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子を挙げることができる。

また、本発明におけるポリオルガノシロキサン系硬化被膜とは、下記一般式



（ただし、R¹、R²はおのおのアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン原子、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリロキシ基及びシアノ基を有する炭化水素基、R³は炭素数が1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基であり、aおよびbは0、1または2であり、かつ、a+bは1または2である。）であらわされる化合物、もしくはその加水分解物を

硬化して得られる被膜であって、そのような化合物の例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、t-ブロピルシリケート、n-ブチルシリケート、t-ブチルシリケート、s-ブチルシリケートなどのテトラアルコキシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、t-クロロプロピルトリメトキシシラン、t-クロロプロピルトリエトキシシラン、t-クロロプロピルトリアセトキシシラン、3.3.3-トリクロロプロピルトリメトキシシラン、t-メタクリリオキシプロピルトリメトキシシラン、t-アミノプロピルトリメトキシシラン、t-ア

キシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン, τ -(3, 4-エボキシシクロヘキシル)ブロビルトリメトキシシラン, τ -(3, 4-エボキシシクロヘキシル)ブロビルトリエトキシシラン, δ -(3, 4-エボキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン, δ -(3, 4-エボキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシ, トリアシルオキシまたはトリフェノキシシラン類および, ジメチルジメトキシシラン, フェニルメチルジメトキシシラン, ジメチルジエトキシシラン, フェニルメチルジエトキシシラン, τ -クロロプロビルメチルジメトキシシラン, τ -クロロプロビルメチルジエトキシシラン, ジメチルジアセトキシシラン, τ -メタクリルオキシプロビルメチルジメトキシシラン, τ -メタクリルオキシプロビルメチルジエトキシシラン, τ -メルカブトプロビルメチルジメトキシシラン, τ -メルカブトプロビルメチルジエトキシシラン, τ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン, τ -アミノプロビルメチルジエトキシ

シラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 τ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 τ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 τ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 τ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 τ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 τ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 τ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 τ -

グリシドキシプロビルエチルジエトキシシラン、
ターグリシドキシプロビルビニルジメトキシシラン、ターグリシドキシプロビルビニルジエトキシシラン、ターグリシドキシプロビルフェニルジメトキシシラン、ターグリシドキシプロビルフェニルジエトキシシランなどジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類がある。

また、これらケイ素化合物の加水分解物は、該ケイ素系化合物に塩酸、硫酸等の酸性水溶液を添加攪拌することによって得られる。

これらのポリオルガノシロキサン系化合物には、改質のために各種樹脂、好ましくはメラミン系樹脂組成物、あるいはエポキシ系樹脂組成物を配合することができる。ここに用いるメラミン系樹脂組成物には、水酸基を有するビニル化合物の重合体または共重合体と、エーテル化メチロールメラミンよりなる組成物が、またエポキシ系組成物にはポリオレフィン系エポキシ樹脂、シクロペンタジエンオキシドやシクロヘキセンオキシド、あるいはヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタ

ル酸、テレフタル酸などとエピクロルヒドリンとから得られる樹脂、ビスフェノールAやカテロール、レゾルシノールなどの多価フェノール、あるいはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ソルビトールなどの多価アルコールとエピクロルヒドリンから得られる樹脂、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロルヒドリンから得られるエポキシノボラック樹脂、フェノールフタレインとエポクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂、さらにグリシジルアクリレート、グリシジルアクリレートと共重合可能なアクリル系モノマー、あるいはビニル系モノマーとの共重合体などが含まれる。

なお、改質のために配合する上記樹脂組成物の配合量は、SiO₂として計算されたポリオルガノシリキサン系化合物100重量部に対し10~250重量部、好ましくは10~150重量部が望ましい。

本発明における該スピロナフトオキサジン化合物の使用量は、ポリオルガノシロキサン系被膜形成性組成物100重量部に対し、5~100重量部、好ましくは10~50重量部である。該スピロナフトオキサジン化合物の含有量が5重量部以下になると、充分な色変化が望めない。

また、100重量部以上では、該スピロナフトオキサジン化合物の結晶が析出し、被膜表面が白濁化する。ポリオルガノシロキサン系被膜形成性組成物と該スピロナフトオキサジン化合物とからなるフォトクロミック性硬化被膜の厚みは0.05～50μm、好ましくは1～20μmが望ましい。0.05μm以下では充分な表面硬度を得ることは難しい。

硬化時の加熱温度は、硬化速度の点から高温が好ましいが、上限は有機プラスチック材料の熱変形温度以下、下限は 50℃ 以上が望ましい。所要時間は、硬化温度に応じて通常 10 分～10 時間程度である。この際、作業工程を簡略化するため紫外線 (UV) 照射を用いることもできる。硬化

速度をコントロールするため、開始剤、増感剤等を有効に利用することもできる。

該スピロナフトオキサジン化合物を含んだポリオルガノシロキサン系被膜形成組成物の塗布手段としては、スピンドルコート法、スプレー法、浸漬法、フローコート法、バーコート法等を用いることができる。

特に、有機プラスチック材料とフォトクロミック性ポリオルガノシロキサン系被膜との接着性が問題となる場合には、あらかじめ有機プラスチック材料に各種エッチング、薬品処理、放電処理、カップリング剤処理などの化学的・物理的・機械的予備処理を施すことも有効である。

(発明の効果)

本発明のフォトクロミック積層体は、従来知られている染色法を用いた材料よりも優れた発色性能が得られるだけでなく、大面积化も容易であるため、上述のプラスチックメガネレンズだけでなく、建築物、自動車、電車、飛行機などの窓、あるいは計器パネル、ショーケースなどに日光遮断

材料として用いることができる。また、ディスプレイ材料、光量計、光学計、光学フィルター、装飾などの材料としても有効に利用できる。

以下に本発明をさらに具体的に説明するために実施例を挙げる。

(実施例)

本発明における各特性の測定法、判定基準は次の通りである。

a) 密着性：クロスカットテープテストによる。

すなわち、被膜表面にナイフで $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ のマス目を100個つくり、その上にセロテープ（積水化学社製）をはりつけた後、そのセロテープを剥離して100個のマス目のうち剥離しないマス目の個数をもって表示した。（密着性試験JIS-D-2020）

b) 耐擦傷性：供試試料の表面を#000番のスチールウールで1kg/cm²の荷重をかけながら10往復摩擦し、傷のついた度合を下の段階に分けて評価した。

- A : 1cm × 3cmの範囲内に全然傷がつかない。
- B : 上記範囲内に1～10本の傷がつく。
- C : 上記範囲内に10～100本の傷がつく。
- D : 無数の傷がついているが、平滑な表面が残っている。
- E : 表面についた傷により平滑な表面は残っていない。
- c) 表面硬度：鉛筆硬度試験（JIS-K-5400）によった。
- d) 発色性能：光照射による活性化状態での最大吸収波長（613nm）の光学密度の変化（ΔOD）を測定した。
- e) 戻り速度：暗所における完全戻り時間を測定した。
- f) 耐光性：JIS-L-0824規格の耐光試験機を用い、20時間露光後の発色保持率を測定した。ここで発色保持率とは次式で定義されるものである。

発色保持率 (%)

$$= \frac{20\text{時間露光後の光照射による飽和光学密度}}{\text{初期の光照射による飽和光学密度}} \times 100$$

実施例1～3、比較例1、2

(1) エチルシリケート加水分解物溶液の調製

イソプロピルアルコール70gにエチルシリケート100gを溶解し、さらに0.05規定塩酸水溶液30gを加えて、室温で攪拌して加水分解を行った。反応初期に白濁していた系は、反応の進行に伴い透明になった。反応後常温で20時間以上熟成した。得られた溶液はSiO₂として計算されたポリオルガノシロキサン系化合物14.4%を含んでいた。

(2) 改質剤の合成

ブチルアクリレート40gと2-ヒドロキシエチルメタアクリレート10gとAIBN 0.5gを300gのエチルアルコールに溶解し、窒素雰囲気下70℃で5時間加熱攪拌して重合させた。

反応終了後内容物を石油エーテル中に注ぎ、未反応モノマーを除去してビニル共重合体を得た。

(3) フォトクロミック性を有するポリオルガノシロキサン系被膜形成性組成物の作成

1. 3. 3 - トリメチルスピロ [インドリン-2, 3' - [3H] - ナフト (2, 1-b) - 1, 4 - オキサジン] と、前述のポリオルガノシロキサン溶液、ビニル共重合体、ヘキサン (ブトキシメチル) メラミン、添加物及び溶剤を第1表に示した割合で混合し、均一溶液として試料を作成した。

(4) 塗装及び性能評価

2 mm厚のポリアリルジグリコールカーボネート樹脂 (PPG社、CR-39) のシート状物を水、アセトンで超音波洗浄を行った後、上記(3)で得られた試料を浸漬法により塗布し、80°C 2時間熱風乾燥を行い硬化させた。得られたCR-39板に対し性能評価を行った。その結果を第1表に示す。

共栄社油脂化学社製)、及び添加物を第2表に示した割合で混合し、均一溶液として試料を作成した。

(3) 塗装及び性能評価

実施例1と同様にして、CR-39板に塗布し、120°C 2時間熱風乾燥を行い硬化させた。得られたフォトクロミック性CR-39板に対し性能評価を行った。その結果を第2表に示す。

比較例4

ジエチレングリコール120重量部に1.3.3 - トリメチル-9' - メトキシースピロ [インドリン-2, 3' - [3H] - ナフト - (2, 1-b) - 1, 4 - オキサジン] 5重量部を溶解させ、120°Cに加熱した。次に、この溶液中に2 mm厚のCR-39板を1時間30分浸漬した材料に対し、上記と同様な測定を行った。その結果を第3表に示すが、本発明によって得られた材料は、染色法によって得られた材料よりも発色性能において非常

実施例4～6、比較例3

(1) テグリシドキシプロビルトリメトキシランとテトラメトキシシランの加水分解物溶液の調整

テグリシドキシプロビルトリメトキシラン110g、テトラメトキシシラン80gをイソプロビルアルコール230gに溶解させ、さらに室温で0.05N硝酸水溶液76gを加え、1時間攪拌して加水分解を行った。その後、攪拌を停止して室温で20時間以上熟成した。得られた溶液はSiO₂として計算されたポリオルガノシロキサン系化合物11.8%を含んでいた。

(2) フォトクロミック性を有するポリオルガノシロキサン系被膜形成性組成物の作成

1. 3. 3 - トリメチルスピロ [インドリン-2, 3' - [3H] - ナフト - (2, 1-b) - 1, 4 - オキサジン] と前述のポリオルガノシロキサン溶液、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシルエーテル (エボライト1600,

に優れている。

特許出願人 ユニチカ株式会社

第1表

	ポリオルガノ シロキサン溶液 (重量部)	ビニル 共重合体 (重量部)	エ-カル化メチ ロ-メタミン (重量部)	スピロナフト オキサン (重量部)	添加物 (重量部)	溶 剤	外 観	密 着 性	耐 候 性	硬 度	発色性能 (△OD)	戻り速度 (秒)	耐 光 性 (%)
実施例 1	100	20	10	8	IN 規定 塩酸 2	酢酸 n-ブチル キシレン 10	良 好	100	B	4H	0.71	90	72
〃 2	100	6	6	5	—	—	—	100	A	5H	0.68	90	68
〃 3	100	10	6	3	—	—	—	100	A	4H	0.59	90	60
比較例 1	100	1	0	4	—	—	ひびわれ	97	B	3H	0.63	70	37
〃 2	100	6	6	1	—	—	—	100	A	5H	0.21	90	48

第2表

	ポリオルガノ シロキサン溶液 (重量部)	ジグリシジ ルエーテル (重量部)	スピロナフト オキサン (重量部)	添加物 (重量部)	外 観	密 着 性	耐 候 性	硬 度	発色性能 (△OD)	戻り速度 (秒)	耐 光 性 (%)
実施例 4	100	21	7.2	塩化第一 1	良 好	100	B	4 H	0.92	100	61
〃 5	100	15	6	—	—	100	A	5 H	1.03	90	57
〃 6	100	15	5	—	—	100	A	5 H	0.89	90	53
〃 7	100	8	3.5	—	—	100	A	4 H	0.83	80	49
比較例 3	100	8	1	—	—	100	A	4 H	0.32	80	25

第3表

	硬 度	発色性能 (△OD)	戻り速度 (秒)	耐光性(%)
実施例 5	5 H	1.03	90	57
比較例 4	2 H	0.27	60	34

特許出願人 ユニチカ株式会社